

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05315006  
PUBLICATION DATE : 26-11-93

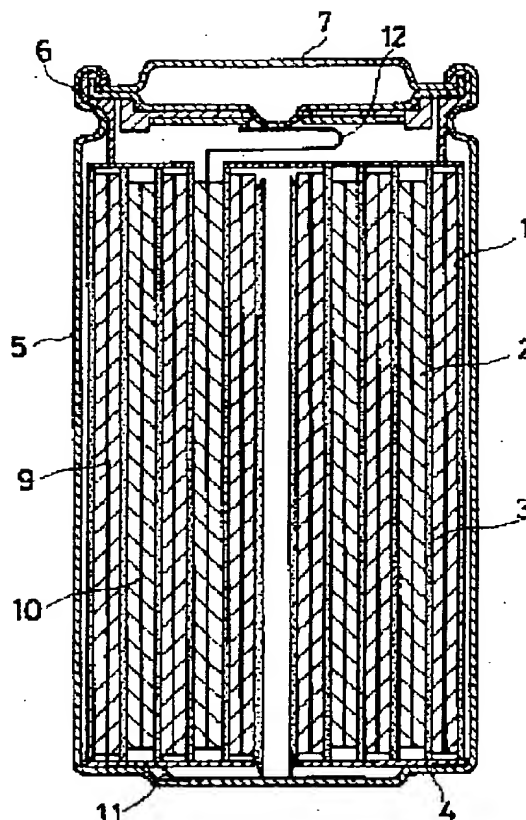
APPLICATION DATE : 11-05-92  
APPLICATION NUMBER : 04143764

APPLICANT : TOYAMA YAKUHIN KOGYO KK;

INVENTOR : KANEKI YOICHI;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : NOAQUEOUS ELECTROLYTE CELL  
AND MANUFACTURE THEREOF



ABSTRACT : PURPOSE: To get a nonaqueous electrolyte cell whose safety o electrolyte is high, whose charge-and-discharge cycle performance is good by reducing the free acid content of a nonaqueous electrolyte cell to a specified density or less.

CONSTITUTION: A belt negative electrode 1 made up of carbonaceous material which can dope dedope lithium and a belt positive electrode 2 which uses  $\text{LiCoO}_2$ , etc., as active material are spirally wound round through a separator 3 of micro-porous polypropylene to make an electrode element. This is put in a battery can and a positive-negative electrodes leads 11, 12 are led out, and then, a free acid content is adsorbed by  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc., to remove it and a nonaqueous electrolyte of 100ppm or less is injected into the can and a cell over 7 fixed through an insulating sealing gasket 6 to make a nonaqueous electrolyte cell. Lowering of capacity to be caused thereby can be prevented by lowering a free acid content so that a good charge-and-discharge cycle characteristic can be demonstrated.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

JAPANESE

[JP,05-315006,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION  
TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS  
CORRECTION OR AMENDMENT

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A nonaqueous electrolyte cell characterized by the amount of [ of the above-mentioned nonaqueous electrolyte ] free acid being 100 ppm or less in a negative electrode which consists of a carbonaceous material in which a dope and a dedope of a lithium are possible, a positive electrode, and a nonaqueous electrolyte cell which comes to have nonaqueous electrolyte which comes to dissolve an electrolyte in a non-aqueous solvent.

[Claim 2] A manufacture method of a nonaqueous electrolyte cell characterized by removing a part for a free acid in this electrolytic solution by chemisorption or chemical reaction after facing preparing nonaqueous electrolyte, dissolving an electrolyte in a non-aqueous solvent and preparing an electrolytic solution.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the nonaqueous electrolyte cell which uses a carbonaceous material for a negative electrode, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, the nonaqueous electrolyte cell using the thing which dissolves a lithium as a negative-electrode material and comes to dissolve an electrolyte in a non-aqueous solvent as the electrolytic solution has little self-discharge, operating potential is high, and it has the features, like shelf-life ability is excellent. For this reason, it is equal to prolonged use, and since it is reliable, it is widely used as a clock or various power supplies for memory backup, and is further observed also as a power supply of portable devices, such as a video camera, and small audio equipment, a microcomputer.

[0003] By the way, although a nonaqueous electrolyte cell has the thing of primary-cell specification in use, in order to use it as a power supply of portable devices, such as a video camera, including an above-mentioned nonaqueous electrolyte cell, when economical efficiency is taken into consideration, it is desirable that it is the rechargeable battery specification in which a recharge is possible, and to be a light weight and large capacity are also desired further. From such a point, as for the nonaqueous electrolyte cell, research and development are furthered towards large-capacity[ rechargeable-battery-izing, lightweight-izing and ]-izing.

[0004] as the nonaqueous electrolyte cell of rechargeable battery specification -- as a negative-electrode material -- a lithium, a lithium alloy, or a lithium occluded substance -- as a positive-electrode material -- MnO<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, and LiCoO<sub>2</sub> etc. -- what was used is proposed.

[0005] especially the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that used the lithium cobalt multiple oxide or the lithium nickel cobalt multiple oxide for the carbon material in which the dope and dedope of a lithium are possible as a negative-electrode material as a positive-electrode material has high operating potential in it, and it is expected very much from high energy density being markedly alike as compared with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which the cycle engine performance uses a metal lithium or a lithium alloy as a negative-electrode active material with \*\*\*\*\*, and excelling.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses the above carbonaceous materials as a negative-electrode material by the way, as the electrolytic solution Usually, LiAsF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub> CO<sub>2</sub>, and the thing that comes to dissolve LiClO<sub>4</sub>, are used for a non-aqueous solvent as an electrolyte. Among these [ especially ], it is LiAsF<sub>6</sub>. LiPF<sub>6</sub> If the dissolved electrolytic solution is used, it is reported that good charge/discharge capability ability is obtained.

[0007] However, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a carbonaceous material as a negative-electrode material is LiAsF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>, and LiBF<sub>4</sub> LiCF<sub>3</sub> CO<sub>2</sub>. If the dissolved electrolytic solution is used, although charge/discharge capability ability will be obtained, when charge and discharge are repeated, there is a problem that capacity falls remarkably.

[0008] this -- LiAsF<sub>6</sub> in the electrolytic solution, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, and LiCF<sub>3</sub> CO<sub>2</sub> from -- it is found out that the amount of [ the separating acid content, especially ] fluoric acid is the cause. That is, it is LiPF<sub>6</sub> as the electrolytic solution to the equivalent mixed liquor of propylene carbonate (PC) and 1 and 2 dimethoxyethane (DME). If the

electrolytic solution which carried out 1 mol/l dissolution is saved at 45 degrees C, ten days after, the amount of [ early ] free acid will increase to 200 ppm at 2000 ppm. If the electrolytic solution the amount of this free acid increased is used for an above-mentioned cell and charge and discharge are performed to the bottom of a high temperature condition, dissolution of an active material and disassembly of the electrolytic solution will take place on the charge voltage beyond 4.10V, and the discharge capacity of a cell will fall remarkably.

[0009] In order that the amount of [ in the electrolytic solution ] isolation fluoric acid may react with the metal lithium of a negative electrode and it may generate lithium fluoride by the nonaqueous electrolyte cell which uses a metal lithium as a negative electrode, there is no \*\*\*\*\* especially in the cell engine performance about effect. However, since the generation reaction of such a stabilization compound does not arise, dissolution of an active material and decomposition of a non-aqueous solvent are caused, and cell capacity is made to fall remarkably as a result in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using a carbonaceous material as a negative electrode. In order to prevent the fluoric acid isolation from an electrolyte, and to make an electrolyte exist in the electrolytic solution at stability, the method of adding various additives is proposed. However, if an additive is added to the electrolytic solution, the effect of the cell engine performance on the additive itself will be large, and a satisfying property will not be acquired too.

[0010] Then, this invention is proposed in view of this conventional actual condition, and the stability of the electrolytic solution is high and it aims at offering the nonaqueous electrolyte cell excellent in the charge-and-discharge cycle engine performance.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, a nonaqueous electrolyte cell of this invention is characterized by the amount of [ of the above-mentioned nonaqueous electrolyte ] free acid being 100 ppm or less in a negative electrode which consists of a carbonaceous material in which a dope and a dedope of a lithium are possible, a positive electrode, and a nonaqueous electrolyte cell which comes to have nonaqueous electrolyte which comes to dissolve an electrolyte in a non-aqueous solvent.

[0012] Moreover, after it faces a manufacture method of this invention preparing nonaqueous electrolyte and it dissolves an electrolyte in a non-aqueous solvent, it is characterized by removing a part for a free acid by chemisorption or chemical reaction.

[0013] By nonaqueous electrolyte cell of this invention, a carbonaceous material is used as a negative-electrode material. A nonaqueous electrolyte cell which uses a carbonaceous material as a negative-electrode material is  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ , and  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ . When the dissolved electrolytic solution is used, good charge/discharge capability ability is demonstrated. However, since fluoric acid is isolated from an electrolyte, by this, such the electrolytic solution induces dissolution of an active material and decomposition of a non-aqueous solvent, and cell capacity reduces it remarkably.

[0014] Then, in this invention, in order to prevent a fall of such a cell capacity, 100 ppm or less of free-acid part concentration of the electrolytic solution are preferably regulated to 50 ppm or less. By regulating a part for a free acid of the electrolytic solution to 100 ppm or less, dissolution of an active material by isolation fluoric acid and decomposition of a non-aqueous solvent are suppressed, and good charge-and-discharge cycle engine performance is demonstrated.

[0015] What is necessary is just to perform free-acid part removal processing to this electrolytic solution, after dissolving an electrolyte in a non-aqueous solvent, in order for the amount of free acid to prepare the electrolytic solution 100 ppm or less.

[0016] Although there are a method of making the amount of free acid sticking to this chemisorption powder as free-acid part removal processing using powder which chemisorbs a part for a free acid, a method of making carry out the chemical reaction of the part for a free acid, and generating a compound, a way distillation removes a part for a free acid, etc., since there is almost no effect to an electrolyte while actuation is easy, a method using chemisorption powder is suitable. That is, by method of generating a compound, in order for chemisorption material etc. to have to remove a generation compound finally, there are many routing counters, actuation is complicated, and there is a possibility that the property of the electrolytic solution may deteriorate [ an electrolyte ] under a high temperature condition since it is unstable, by method using distillation.

[0017] In a method using chemisorption powder, impalpable powder of aluminum  $2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ , activated carbon, a molecular sieve, a pulverization silicon dioxide, and various metallic oxides, heat-treated acetylene black, and corks

are used as chemisorption powder.

[0018] What is necessary is to add and stir chemisorption powder in a solution, to fill up a column with chemisorption powder and just to make this column pass a solution, in order to remove a part for a free acid in a solution using these chemisorption powder, or it filters a solution after stirring.

[0019] In addition, although carbon materials, such as conductive polymers, such as polyacetylene and polypyrrole, or corks, polymer charcoal, and a carbon fiber, can be used for a carbonaceous material used as a negative-electrode material in the above-mentioned nonaqueous electrolyte cell, it is desirable to use a carbonaceous material from a point that energy density per unit volume is large. As a carbonaceous material, pyrolytic carbon, corks, carbon black (petroleum coke, pitch coke, coal corks, etc.) (acetylene black etc.), glassy carbon, an organic polymeric-materials baking object (what calcinated organic polymeric materials in an inert gas air current or a vacuum at a suitable temperature of 500 degrees C or more), a carbon fiber, etc. are used.

[0020] On the other hand, a conjugated compound of these and a lithium etc. can be used for a transition-metals oxide like a manganese dioxide and vanadium pentoxide, an iron sulfide and a transition-metals chalcogen ghost like a titanium sulfide, and a pan as a positive-electrode material. Since a high voltage and high energy density are obtained and it excels also in a cycle property especially, a lithium cobalt multiple oxide and a lithium cobalt nickel multiple oxide are desirable.

[0021] Especially as an organic solvent used for the electrolytic solution, although not limited, independent or two or more sorts of mixed solvents, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, gamma butyl lactone, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, the 4-methyl -1, 3-dioxolane, jig limes, TORIGU limes, a sulfolane, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and carbonic acid dipropyl, can be used.

[0022]

[Function] In this invention, the free-acid part concentration of the electrolytic solution is low stopped with 100 ppm or less in the nonaqueous electrolyte cell which uses a carbonaceous material for a negative-electrode material. By the nonaqueous electrolyte cell which uses many [ for a free acid ] electrolytic solution, the metal component of the active material which exists in the electrolytic solution is in the condition of being easy to trigger the lytic reaction by high potential, a metal component corrodes and dissolves easily according to the operation for a free acid, and the capacity fall accompanying a charge-and-discharge cycle is large.

[0023] By the nonaqueous electrolyte cell for which free-acid part concentration uses the electrolytic solution 100 ppm or less, since the capacity fall caused by the amount of such free acid is prevented, a good charge-and-discharge cycle property is demonstrated. In addition, for free-acid part concentration, the electrolytic solution 100 ppm or less is aluminum 2O3 about an electrolytic solution. By making powder etc. contact, the amount of free acid is made to stick to this powder chemically, and it is easily prepared by removing.

[0024]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is explained based on an experimental result.

[0025] The configuration of the nonaqueous electrolyte cell produced by example 1 this example is shown in drawing 1.

[0026] First, the negative electrode 1 was produced as follows. After carrying out installation (the so-called oxygen bridge formation) of the functional group which contains oxygen in this 10 to 20%, using a petroleum pitch as a start raw material, it heat-treated at 1000 degrees C among the inert gas air current, and the carbon material with the property near glassy carbon was obtained. As a result of performing X diffraction measurement about this carbon material, the spacing of a field (002) was 3.76Å. This carbon material was ground and it considered as carbon material powder with a mean particle diameter of 10 micrometers.

[0027] thus, the polyvinylidene fluoride (PVDF) 10 weight section which uses the obtained carbon material powder as a negative-electrode active material, and serves as this carbon material powder 90 weight section and a binder -- mixing -- a negative electrode -- the mixture was prepared. this negative electrode -- the N-methyl-2-pyrrolidone used as a solvent was made to distribute a mixture, and it was made the shape of a slurry. and this negative electrode -- a mixture -- after applying the slurry to homogeneity and making both sides of band-like copper foil with a thickness of 10 micrometers it is thin to the negative-electrode charge collector 9 dry it, it pressed with the roll press machine and the band-like negative electrode 1 was produced.

[0028] Next, the positive electrode 2 was produced as follows. Positive active material (LiCoO<sub>2</sub>) mixed one mol of

cobalt carbonate with 0.5 mols of lithium carbonates, and calcinated and obtained it in 5-hour air at 900 degrees C. the polyvinylidene fluoride 3 weight section used as this LiCoO<sub>2</sub> 91.0 weight section and binder -- mixing -- a positive electrode -- the mixture was prepared. this positive electrode -- the N-methyl-2-pyrrolidone used as a solvent was made to distribute a mixture, and it considered as the shape of a slurry. this positive electrode -- a mixture -- after applying the slurry to homogeneity and making both sides of band-like aluminium foil with a thickness of 20 micrometers it is thin to the positive-electrode charge collector 10 dry it, it pressed with the roll press machine and the band-like positive electrode 2 was produced.

[0029] The swirl type electrode element as shown in drawing 1 was produced by carrying out the laminating of the separator 3 which consists of the band-like negative electrode 1, the band-like positive electrode 2, and a microporous polypropylene film with a thickness of 25 micrometers to the sequence of a negative electrode 1, a separator 3, a positive electrode 2, and a separator 3, and winding this layered product around a swirl object many times.

[0030] Thus, the produced swirl type electrode element was contained in the iron container 5 which performed nickel plating. The electric insulating plate 4 has been arranged in swirl type electrode element vertical both sides, and the positive-electrode lead 12 made from aluminum was drawn from the positive-electrode charge collector 10, and the negative-electrode lead 11 made from nickel was drawn on the cell lid 7 from the negative-electrode charge collector 9, and it welded to it at the cell can 5.

[0031] Next, it is the following, and the electrolytic solution poured in into a cell can was made and prepared. It is LiPF<sub>6</sub> in the solvent which mixed (propylene carbonate PC) 50 capacity % and 1 and 2-dimethoxyethane (DME) 50 capacity %. 1 mol/l dissolution was carried out. And the column with which it filled up with the BaO powder which dried this solution was passed, and free-acid part concentration was measured.

[0032] In order to have measured free-acid part concentration, 10g of samples was first weighed precisely in the stoppered flask using the analytical balance all over the dry box (moisture of 100 ppm or less), and it isolated preparatively. Subsequently, the cold water mixed so that it might become the rate that ice:distilled water becomes 50:50 beforehand was added to the above-mentioned sample, it was referred to as 100ml, 20g of bromthymol-blue powder was further added as an indicator, and solution temperature was made into 0-5 degrees C. And it asked for the point of neutralization about this solution using N / 10NaOH solutions with which Factor F is searched for beforehand. In addition, the end point was made into the point which changed to the purple-blue color from orange, and the purple-blue color maintained for 5 seconds. Based on the following formulas, acid-content concentration was calculated from the called-for point of neutralization.

[0033]  $C = (0.002 \times A \times F / S) \times 100A$ : Point of neutralization (ml)

C: Acid-content concentration (% of the weight)

F: The factor FS of NaOH : sample weight (g)

Consequently, the acid-content concentration of the above-mentioned electrolytic solution was 30 ppm.

[0034] Thus, the prepared electrolytic solution was poured in into the cell can, the cell lid 7 was fixed by closing the cell can 5 through the insulating obturation gasket 6 which applied asphalt, and the cylinder nonaqueous electrolyte cell (example cell 1) with a diameter [ of 20mm ] and a height of 50mm was produced.

[0035] And about the produced cell, it charged on condition that maximum voltage 4.1V, and carried out for charging current 1A, and charging-time 2.5 hours by repeating 6 ohms of resistance, and the charge-and-discharge cycle which discharges on condition that termination voltage 2.5V. And the discharge capacity of 10 cycle eye and a 100 cycle eye was measured. The result is shown in a table 1.

[0036] It faces preparing the example 2 electrolytic solution, and is LiPF<sub>6</sub> in the mixed solvent of PC50 capacity % and DME50 capacity %. 1 mol/l dissolution was carried out, the electrolytic solution was prepared, and the nonaqueous electrolyte cell (example cell 2) was produced like the example 1 except having passed the packed column of desiccation MgO powder for this electrolytic solution. In addition, the amount of [ of the prepared electrolytic solution ] free acid was 45 ppm.

[0037] The discharge capacity of a repeat deed, 10 cycle eye, and a 100 cycle eye was measured for the charge-and-discharge cycle like the example 1 about the produced nonaqueous electrolyte cell. The result is shown in a table 1.

[0038] It is LiPF<sub>6</sub> in the solvent which faced preparing the example 3 electrolytic solution and mixed L % of PC50 capacity, and DME50 capacity %. aluminum 203 which carried out 1 mol/l dissolution, prepared the electrolytic solution, and dried this electrolytic solution The powdered packed column was passed and the nonaqueous electrolyte cell (example cell 3) was produced like the example 1 except the lever. In addition, the amount of [ of the prepared



electrolytic solution ] free acid was 35 ppm.

[0039] The discharge capacity of a repeat deed, 10 cycle eye, and a 100 cycle eye was measured for the charge-and-discharge cycle like the example 1 about the produced nonaqueous electrolyte cell. The result is shown in a table 1.

[0040] It is LiPF<sub>6</sub> in the solvent which faced preparing the example 4 electrolytic solution and mixed PC50 capacity % and DME50 capacity %. 1 mol/l dissolution was carried out, the electrolytic solution was prepared, and the nonaqueous electrolyte cell (example cell 4) was produced like the example 1 except having passed the packed column of the carbon (activated carbon) powder which dried this electrolytic solution. In addition, the amount of [ of this electrolytic solution ] free acid was 75 ppm.

[0041] The discharge capacity of a repeat deed, 10 cycle eye, and a 100 cycle eye was measured for the charge-and-discharge cycle like the example 1 about the produced nonaqueous electrolyte cell. The result is shown in a table 1.

[0042] It is LiBF<sub>6</sub> in the solvent which faced preparing the example 5 electrolytic solution and mixed PC50 capacity % and DME50 capacity %. aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> which carried out 1 mol/l dissolution, prepared the electrolytic solution, and dried this electrolytic solution The nonaqueous electrolyte cell (example cell 5) was produced like the example 1 except having passed the powdered packed column. In addition, the amount of [ of this electrolytic solution ] free acid was 30 ppm.

[0043] The discharge capacity of a repeat deed, 10 cycle eye, and a 100 cycle eye was measured for the charge-and-discharge cycle like the example 1 about the produced nonaqueous electrolyte cell. The result is shown in a table 1.

[0044] It is LiCF<sub>3</sub> CO<sub>2</sub> in the solvent which faced preparing the example 6 electrolytic solution and mixed PC50 capacity % and DME50 capacity %. aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> which carried out 1 mol/l dissolution, prepared the electrolytic solution, and dried this electrolytic solution The nonaqueous electrolyte cell (example cell 6) was produced like the example 1 except having passed the powdered packed column. In addition, the amount of [ of this electrolytic solution ] free acid was 60 ppm.

[0045] The discharge capacity of a repeat deed, 10 cycle eye, and a 100 cycle eye was measured for the charge-and-discharge cycle like the example 1 about the produced nonaqueous electrolyte cell. The result is shown in a table 1.

[0046] It is LiPF<sub>6</sub> in the solvent which faced preparing the example 7 electrolytic solution and mixed PC50 capacity % and diethyl carbonate (DEC) 50 capacity %. aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> which carried out 1 mol/l dissolution, prepared the electrolytic solution, and dried this electrolytic solution The nonaqueous electrolyte cell (example cell 7) was produced like the example 1 except having passed the powdered packed column. In addition, the amount of [ of this electrolytic solution ] free acid was 25 ppm.

[0047] Thus, the discharge capacity of a repeat deed, 10 cycle eye, and a 100 cycle eye was measured for the charge-and-discharge cycle like the example 1 about the produced nonaqueous electrolyte cell. The result is shown in a table 1.

[0048] It is LiPF<sub>6</sub> in the solvent which faced preparing the example of comparison 1 electrolytic solution, and mixed PC50 capacity % and DME50 capacity %. 1 mol/l dissolution was carried out and the nonaqueous electrolyte cell (example cell 1 of a comparison) was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution as the electrolytic solution as it was, without performing free-acid part removal processing. In addition, the amount of [ of this electrolytic solution ] free acid was 150 ppm.

[0049] Thus, the discharge capacity of a repeat deed, 10 cycle eye, and a 100 cycle eye was measured for the charge-and-discharge cycle like the example 1 about the produced nonaqueous electrolyte cell. The result is shown in a table 1.

[0050] It is LiPF<sub>6</sub> in the solvent which faced preparing the example of comparison 2 electrolytic solution, and mixed PC50 capacity % and diethyl carbonate (DEC) 50 capacity %. 1 mol/l dissolution was carried out and the nonaqueous electrolyte cell (example cell 2 of a comparison) was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution as the electrolytic solution as it was, without performing free-acid part removal processing. In addition, the amount of [ of this electrolytic solution ] free acid was 105 ppm.

[0051] Thus, the discharge capacity of a repeat deed, 10 cycle eye, and a 100 cycle eye was measured for the charge-and-discharge cycle like the example 1 about the produced nonaqueous electrolyte cell. The result is shown in a table 1.

[0052] It is LiPF<sub>6</sub> in the solvent which faced preparing the example of comparison 3 electrolytic solution, and mixed PC50 capacity % and diethyl carbonate (DEC) 50 capacity %. 1 mol/l dissolution was carried out, and after saving this electrolytic solution for six months in ordinary temperature, the nonaqueous electrolyte cell (example cell 3 of a

comparison) was produced like the example 1 except having used it as the electrolytic solution. In addition, the amount of [ of this electrolytic solution ] free acid was 250 ppm.

[0053] Thus, the discharge capacity of a repeat deed, 10 cycle eye, and a 100 cycle eye was measured for the charge-and-discharge cycle like the example 1 about the produced nonaqueous electrolyte cell. The result is shown in a table 1.

[0054]

[A table 1]

	10サイクル目の 放電容量 $S_{100}$ (mAh)	100 サイクル目の 放電容量 $S_{10}$ (mAh)	容量保持率 $S_{100} / S_{10}$ (%)
実施例電池 1	1 0 5 0	9 6 0	9 1.4
実施例電池 2	1 0 4 5	9 5 0	9 0.9
実施例電池 3	1 0 5 0	9 5 5	9 1.0
実施例電池 4	1 0 4 0	9 0 0	8 6.5
実施例電池 5	1 0 5 0	9 6 0	8 9.4
実施例電池 6	1 0 4 5	9 1 0	8 7.1
実施例電池 7	9 8 0	8 9 5	9 1.3
比較例電池 1	1 0 3 0	7 3 0	7 0.9
比較例電池 2	9 8 0	8 3 5	8 5.2
比較例電池 3	9 8 0	7 7 5	7 9.1

[0055] As shown in a table 1, in a nonaqueous electrolyte cell, the capacity fall accompanying a charge-and-discharge cycle is small, and a \*\*\*\* cage, the example [ part / for a free acid ] cell 1 using the electrolytic solution 100 ppm or less - the example cell 7 have [ what has the lower free-acid part concentration of the electrolytic solution ] all higher capacity retention (discharge capacity of the discharge capacity / 10 cycle eye of a 100 cycle eye). As for the example cell 1 using the electrolytic solution with the amount of still as low free acid as 50 ppm or less - the example cell 3, the example cell 6, and the example cell 7, capacity retention is 89% or more.

[0056] Therefore, in the nonaqueous electrolyte cell, this showed that it was effective to regulate electrolytic free-acid part concentration, when raising capacity retention.

[0057]

[Effect of the Invention] Since the free-acid part concentration of the electrolytic solution is low stopped with 100 ppm or less in the nonaqueous electrolyte cell of this invention so that clearly also from the above explanation, the improvement in the stability of the charge-and-discharge cycle engine performance, elevated-temperature shelf-life ability, the self-discharge engine performance, and the electrolytic solution etc. is possible. And the shelf-life ability of the electrolytic solution itself can also improve.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline drawing of longitudinal section showing an example of the nonaqueous electrolyte cell of this invention.

[Description of Notations]

- 1 ... Negative Electrode
- 2 ... Positive Electrode
- 3 ... Separator
- 4 ... Electric Insulating Plate
- 5 ... Cell Can
- 6 ... Insulating Gasket
- 7 ... Cell Lid
- 9 ... Negative-Electrode Charge Collector
- 10 ... Positive-electrode charge collector
- 11 ... Negative-electrode lead
- 12 ... Positive-electrode lead

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

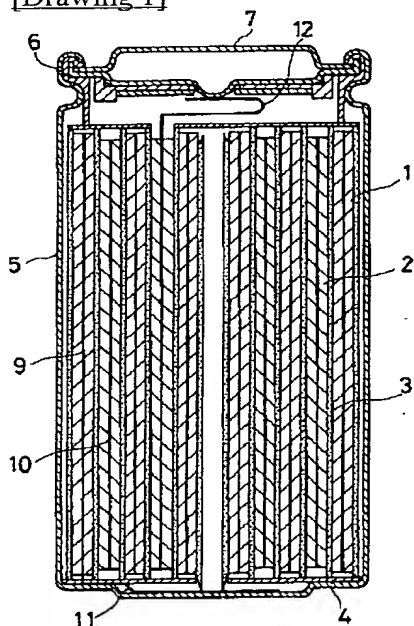
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-315006

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-143764

(22)出願日 平成4年(1992)5月11日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(71)出願人 000236953

富山薬品工業株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目5番7号

(72)発明者 菅野 直之

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック郡山  
工場内

(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

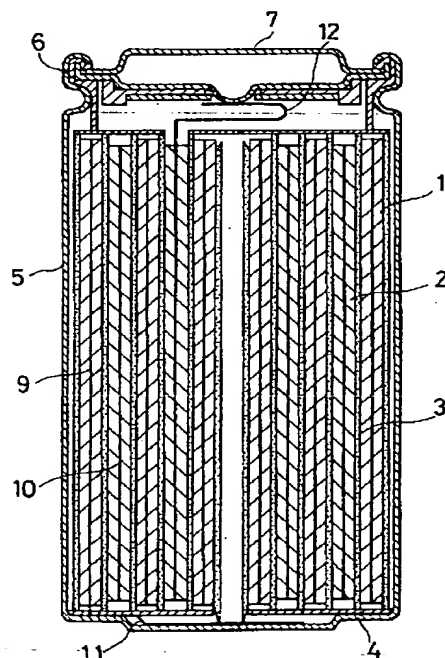
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液電池及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】 非水電解液電池に使用する非水電解液中の遊離酸分を100ppm以下に抑える。遊離酸分濃度が100ppm以下の電解液は、電解溶液をたとえばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末等に接触させることによって該粉末に遊離酸分を化学吸着させ、除去することにより調製される。

【効果】 充放電サイクル性能、高温保存性能、自己放電性能、電解液の安定性等に優れた非水電解液電池を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムのドーブ・脱ドーブ可能な炭素質材料よりなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液を有してなる非水電解液電池において、

上記非水電解液の遊離酸分が100ppm以下であることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 非水電解液を調製するに際し、非水溶媒に電解質を溶解して電解質溶液を調製した後、該電解質溶液中の遊離酸分を化学吸着または化学反応により除去

することを特徴とする非水電解液電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭素質材料を負極に用いる非水電解液電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】たとえば負極材料としてリチウムを、電解液として非水溶媒に電解質を溶解してなるものを用いた非水電解液電池は、自己放電が少なく、作動電圧が高く、保存性能が優れている等の特徴を有している。このため、長期間使用に耐え、信頼性が高いことから、時計や種々のメモリーバックアップ用電源として広く利用されており、さらにビデオカメラや小型オーディオ機器、マイクロコンピュータ等のポータブル機器の電源としても注目されている。

【0003】ところで、上述の非水電解液電池を含めて非水電解液電池は、一次電池仕様のものが主流であるが、ビデオカメラ等のポータブル機器の電源として使用するには、経済性を考慮すると再充電可能な二次電池仕様であることが望ましく、さらには、軽量且つ大容量であることも望まれる。このような点から、非水電解液電池は、二次電池化、軽量化、大容量化へ向けて研究・開発が進められている。

【0004】二次電池仕様の非水電解液電池としては、負極材料としてリチウム、リチウム合金あるいはリチウム吸蔵物質を、正極材料として $MnO_2$ 、 $TiS_2$ 、 $MoO_3$ 、 $MoS_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $LiCoO_2$ 等を用いたものが提案されている。

【0005】その中で特に、負極材料としてリチウムのドーブ・脱ドーブ可能な炭素質材料を、正極材料としてリチウム・コバルト複合酸化物もしくはリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物を使用した非水電解液二次電池は、作動電圧が高く、高いエネルギー密度が得らるとともにサイクル性能が金属リチウムあるいはリチウム合金を負極活物質として使用する非水電解液二次電池に比較して格段に優れていることから大いに期待されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述のような炭素質材料を負極材料として使用する非水電解液二次電池において、電解液としては、通常、非水溶媒に電解

質として $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiClO_4$ が溶解されてなるものが用いられ、このうち特に $LiAsF_6$ と $LiPF_6$ が溶解された電解液を用いると良好な充放電性能が得られることが報告されている。

【0007】しかしながら、炭素質材料を負極材料として使用する非水電解液二次電池は、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3CO_2$ が溶解された電解液を使用すると、充放電性能は得られるものの充放電を繰り返すと容量が著しく低下するといった問題がある。

【0008】これは、電解液中の $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3CO_2$ から遊離する酸分、特にフッ酸分が原因であることが見いだされている。すなわち、電解液として例えばプロピレンカーボネート(PC)と1,2ジメトキシエタン(DME)の等量混合液に $LiPF_6$ を1mol/l溶解させた電解液を45℃で保存すると初期の遊離酸分が200ppmに、10日後には2000ppmに増加する。この遊離酸分が増えた電解液を上述の電池に用い、高温条件下において充放電を行うと、4.10V以上の充電電圧で活物質の溶解や電解液の分解が起こり電池の放電容量が著しく低下する。

【0009】電解液中の遊離フッ酸分は、金属リチウムを負極として用いる非水電解液電池では、負極の金属リチウムと反応してフッ化リチウムを生成するため、電池性能に特に影響をおよぼさない。しかし、炭素質材料を負極として用いる非水電解液二次電池では、このような安定化合物の生成反応が生じないため、活物質の溶解、非水溶媒の分解を引き起こし、結果的に電池容量を著しく低下させることとなる。電解質からのフッ酸遊離を防止するために、電解液に電解質を安定に存在させるため種々の添加剤を加える方法が提案されている。しかしながら、電解液に添加剤を加えると、添加剤自身の電池性能への影響が大きく、やはり、満足のいく特性は得られない。

【0010】そこで本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案されたものであって、電解液の安定性が高く、充放電サイクル性能に優れた非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の非水電解液電池は、リチウムのドーブ・脱ドーブ可能な炭素質材料よりなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液を有してなる非水電解液電池において、上記非水電解液の遊離酸分が100ppm以下であることを特徴とするものである。

【0012】また、本発明の製造方法は、非水電解液を調製するに際し、非水溶媒に電解質を溶解した後、遊離酸分を化学吸着または化学反応により除去することを特

徴とするものである。

【0013】本発明の非水電解液電池では、負極材料として炭素質材料を使用する。炭素質材料を負極材料として使用する非水電解液電池は、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$  が溶解された電解液を使用した場合に良好な充放電性能を発揮する。ところが、このような電解液は、電解質からフッ酸が遊離するため、これによって活物質の溶解、非水溶媒の分解を誘発し、電池容量が著しく低下させる。

【0014】そこで、本発明においては、このような電池容量の低下を防止するために、電解液の遊離酸分濃度を100ppm以下、好ましくは50ppm以下に規制する。電解液の遊離酸分を100ppm以下に規制することにより、遊離フッ酸による活物質の溶解、非水溶媒の分解が抑えられ、良好な充放電サイクル性能を発揮するものとなる。

【0015】遊離酸分が100ppm以下の電解液を調製するには、非水溶媒に電解質を溶解した後、この電解質溶液に対して遊離酸分除去処理を施せばよい。

【0016】遊離酸分除去処理としては、遊離酸分を化学吸着する粉末を用い、この化学吸着粉末に遊離酸分を吸着させる方法、遊離酸分を化学反応させて化合物を生成する方法、蒸留によって遊離酸分を除去する方法等があるが、操作が簡単であるとともに電解質に対する影響がほとんどないことから化学吸着粉末を用いる方法が好適である。すなわち、化合物を生成する方法では、最終的に生成化合物を化学吸着物質等によって除去しなければならないため、工程数が多く、操作が煩雑であり、蒸留を用いる方法では、電解質が高温条件下において不安定であるため、電解液の特性が劣化する虞れがある。

【0017】化学吸着粉末を用いる方法において、化学吸着粉末としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、活性炭、モレキュラーシーブ、微粉化二酸化珪素、各種金属酸化物の微粉末、熱処理したアセチレンブラック、コークス類等が使用される。

【0018】これら化学吸着粉末を使用して溶液中の遊離酸分を除去するには、たとえば溶液中に化学吸着粉末を添加して攪拌し、攪拌後、溶液を濾過する、あるいは化学吸着粉末をカラムに充填し、このカラムに溶液を通過させればよい。

【0019】なお、上記非水電解液電池において負極材料として使用される炭素質材料は、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー、あるいはコークス、ポリマー炭、カーボン・ファイバー等の炭素材料を用いることができるが、単位体積当りのエネルギー密度が大きい点から、炭素質材料を使用することが望ましい。炭素質材料としては、熱分解炭素類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス、石炭コークス等）、カーボンブラック（アセチレンブラック等）、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体（有機高分子材料を500℃以上の適

当な温度で不活性ガス気流中、あるいは真空中で焼成したもの）、炭素繊維等が用いられる。

【0020】一方、正極材料としては、二酸化マンガ、五酸化バナジウムのような遷移金属酸化物や、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属カルコゲン化物、さらにはこれらとリチウムとの複合化合物などを用いることができる。特に、高電圧、高エネルギー密度が得られ、サイクル特性にも優れることから、リチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物が望ましい。

【0021】電解液に用いる有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジグライム類、トリグライム類、スルホラン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル等の単独もしくは二種以上の混合溶媒が使用できる。

【0022】

【作用】本発明では、炭素質材料を負極材料に使用する非水電解液電池において、電解液の遊離酸分濃度を100ppm以下と低く抑える。遊離酸分の多い電解液を使用する非水電解液電池では、電解液中に存在する活物質の金属成分が高電位による溶解反応を引き起こしやすい状態になっており、遊離酸分の作用によって金属成分が容易に腐食・溶解し、充放電サイクルに伴う容量低下が大きい。

【0023】遊離酸分濃度が100ppm以下の電解液を使用する非水電解液電池では、このような遊離酸分によって引き起こされる容量低下が防止されるので、良好な充放電サイクル特性を発揮する。なお、遊離酸分濃度が100ppm以下の電解液は、電解質溶液をたとえば $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、粉末等に接触させることによって該粉末に遊離酸分を化学的に吸着させ、除去することにより容易に調製される。

【0024】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0025】実施例1

本実施例で作製した非水電解液電池の構成を図1に示す。

【0026】まず、負極1は次のようにして作製した。出発原料として石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10~20%導入（いわゆる酸素架橋）した後、不活性ガス気流中1000℃で熱処理して、ガラス状炭素に近い性質を持った炭素材料を得た。この炭素材料についてX線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は3.76Åであった。この炭素材料を粉碎し、平均粒径10μmの炭素材料粉末とした。



【0027】この様にして得た炭素材料粉末を負極活物質とし、この炭素材料粉末90重量部、結着剤となるポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部を混合し、負極合剤を調製した。この負極合剤を溶剤となるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。そして、この負極合剤スラリーを負極集電体9となる厚さ10 $\mu$ mの帯状の銅箔の両面に均一に塗布して乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形し、帯状負極1を作製した。

【0028】次に、正極2は次のように作製した。正極活物質(LiCoO<sub>2</sub>)は、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルを混合し、900℃で5時間空気中において焼成して得た。このLiCoO<sub>2</sub>91.0重量部と結着剤となるポリフッ化ビニリデン3重量部を混合して正極合剤を調製した。この正極合剤を溶剤となるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。この正極合剤スラリーを正極集電体10となる厚さ20 $\mu$ mの帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗布して乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形し、帯状正極2を作製した。

【0029】帯状負極1と帯状正極2および厚さ25 $\mu$ mの微孔性ポリプロピレンフィルムより成るセバレータ3を負極1、セバレータ3、正極2、セバレータ3の順序に積層し、この積層体を渦巻体に多数回巻回することによって、図1に示したような渦巻式電極素子を作製した。

【0030】このようにして作製した渦巻式電極素子をニッケルメッキを施した鉄製容器5に収納した。渦巻式電極素子上下両面には絶縁板4を配置し、アルミニウム製正極リード12を正極集電体10から導出して電池蓋7に、ニッケル製負極リード11を負極集電体9から導出して電池缶5に溶接した。

【0031】次に、電池缶内に注入する電解液を以下のようにして調製した。プロピレンカーボネート(PC)50容量%と1,2-ジメトキシエタン(DME)50容量%を混合した溶媒中にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解させた。そして、この溶液を乾燥したBaO粉末が充填されたカラムを通過させ、遊離酸分濃度を測定した。

【0032】遊離酸分濃度を測定するには、まず、試料10gをドライボックス中(水分100ppm以下)で化学天秤を用いて共栓付きフラスコに精秤し、分取した。次いで、予め氷：蒸留水が50：50なる割合となるように混合した冷水を上記試料に加え100mlとし、さらに指示薬としてブロムチモールブルー粉末を20g加え、溶液温度を0～5℃とした。そして、この溶液について、予めファクターFが求められているN/10NaOH溶液を用いて中和点をもとめた。なお、終点は橙色から青紫色に変わり青紫色が5秒間持続した点とした。もとめられた中和点より以下の式に基づいて酸分濃度を計算した。

【0033】 $C = (0.002 \times A \times F / S) \times 100$

A：中和点(ml)

C：酸分濃度(重量%)

F：NaOHのファクターF

S：試料重量(g)

その結果、上記電解液の酸分濃度は、30ppmであった。

【0034】このようにして調製した電解液を電池缶内に注入し、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることで電池蓋7を固定し、直径20mm、高さ50mmの円筒非水電解液電池(実施例電池1)を作製した。

【0035】そして、作製した電池について、充電電流1A、充電時間2.5時間、上限電圧4.1Vの条件で充電を行い、抵抗6オーム、終止電圧2.5Vの条件で放電する充放電サイクルを繰り返して行った。そして、10サイクル目および100サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表1に示す。

【0036】実施例2

電解液を調製するに際し、PC50容量%、DME50容量%の混合溶媒中にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解して電解質溶液を調製し、この電解質溶液を、乾燥MgO粉末の充填カラムを通過させたこと以外は実施例1と同様にして非水電解液電池(実施例電池2)を作製した。なお、調製した電解液の遊離酸分は45ppmであった。

【0037】作製した非水電解液電池について実施例1と同様にして充放電サイクルを繰り返して行い、10サイクル目および100サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表1に示す。

【0038】実施例3

電解液を調製するに際し、PC50容量%とDME50容量%を混合した溶媒中にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解して電解質溶液を調製し、この電解質溶液を、乾燥したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の充填カラムを通過させたこと以外は実施例1と同様にして非水電解液電池(実施例電池3)を作製した。なお、調製した電解液の遊離酸分は35ppmであった。

【0039】作製した非水電解液電池について実施例1と同様にして充放電サイクルを繰り返して行い、10サイクル目および100サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表1に示す。

【0040】実施例4

電解液を調製するに際し、PC50容量%とDME50容量%を混合した溶媒中にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解して電解質溶液を調製し、この電解質溶液を、乾燥した炭素(活性炭)粉末の充填カラムを通過させたこと以外は実施例1と同様にして非水電解液電池(実施例電池4)を作製した。なお、この電解液の遊離酸分は75ppmであった。

【0041】作製した非水電解液電池について実施例1と同様にして充放電サイクルを繰り返し行い、10サイクル目および100サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0042】実施例5

電解液を調製するに際し、PC50容量%とDME50容量%を混合した溶媒中にLiBF<sub>4</sub>を1mol/l溶解して電解質溶液を調製し、この電解質溶液を、乾燥したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の充填カラムを通過させたこと以外は実施例1と同様にして非水電解液電池（実施例電池5）  
10 を作製した。なお、この電解液の遊離酸分は30ppmであった。

【0043】作製した非水電解液電池について実施例1と同様にして充放電サイクルを繰り返し行い、10サイクル目および100サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0044】実施例6

電解液を調製するに際し、PC50容量%とDME50容量%を混合した溶媒中にLiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>を1mol/l溶解して電解質溶液を調製し、この電解質溶液を、  
20 乾燥したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の充填カラムを通過させたこと以外は実施例1と同様にして非水電解液電池（実施例電池6）を作製した。なお、この電解液の遊離酸分は60ppmであった。

【0045】作製した非水電解液電池について実施例1と同様にして充放電サイクルを繰り返し行い、10サイクル目および100サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0046】実施例7

電解液を調製するに際し、PC50容量%と炭酸ジエチル（DEC）50容量%を混合した溶媒中にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解して電解質溶液を調製し、この電解質溶液を、乾燥したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の充填カラムを通過させたこと以外は実施例1と同様にして非水電解液電池（実施例電池7）を作製した。なお、この電解液の遊離酸分は25ppmであった。

【0047】このようにして作製した非水電解液電池について実施例1と同様にして充放電サイクルを繰り返し行い、10サイクル目および100サイクル目の放電容

量を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0048】比較例1

電解液を調製するに際し、PC50容量%とDME50容量%を混合した溶媒中にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解し、この電解質溶液を遊離酸分除去処理を施さずにそのまま電解液として使用したこと以外は実施例1と同様にして非水電解液電池（比較例電池1）を作製した。なお、この電解液の遊離酸分は150ppmであった。

【0049】このようにして作製した非水電解液電池について実施例1と同様にして充放電サイクルを繰り返し行い、10サイクル目および100サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0050】比較例2

電解液を調製するに際し、PC50容量%と炭酸ジエチル（DEC）50容量%を混合した溶媒中にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解し、この電解質溶液を遊離酸分除去処理を施さずにそのまま電解液として使用したこと以外は実施例1と同様にして非水電解液電池（比較例電池2）を作製した。なお、この電解液の遊離酸分は105ppmであった。

【0051】このようにして作製した非水電解液電池について実施例1と同様にして充放電サイクルを繰り返し行い、10サイクル目および100サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0052】比較例3

電解液を調製するに際し、PC50容量%と炭酸ジエチル（DEC）50容量%を混合した溶媒中にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解させ、この電解質溶液を常温で6か月保存した後電解液として使用したこと以外は実施例1と同様にして非水電解液電池（比較例電池3）を作製した。なお、この電解液の遊離酸分は250ppmであった。

【0053】このようにして作製した非水電解液電池について実施例1と同様にして充放電サイクルを繰り返し行い、10サイクル目および100サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0054】

【表1】

	10サイクル目の 放電容量 $S_{100}$ (mAh)	100 サイクル目の 放電容量 $S_{10}$ (mAh)	容量保持率 $S_{100}/S_{10}$ (%)
実施例電池1	1050	960	91.4
実施例電池2	1045	950	90.9
実施例電池3	1050	955	91.0
実施例電池4	1040	900	86.5
実施例電池5	1050	960	89.4
実施例電池6	1045	910	87.1
実施例電池7	980	895	91.3
比較例電池1	1030	730	70.9
比較例電池2	980	835	85.2
比較例電池3	980	775	79.1

【0055】表1からわかるように、非水電解液電池においては、電解液の遊離酸分濃度が低いもの程、充放電サイクルに伴う容量低下が小さくなっており、遊離酸分が100ppm以下の電解液を用いた実施例電池1～実施例電池7はいずれも容量保持率（100サイクル目の放電容量／10サイクル目の放電容量）が高い。さらに遊離酸分が50ppm以下と低い電解液を用いた実施例電池1～実施例電池3、実施例電池6、実施例電池7は容量保持率が89%以上となっている。

【0056】したがって、このことから、非水電解液電池において、電解質の遊離酸分濃度を規制することは容量保持率を向上させる上で有効であることがわかった。

【0057】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液電池においては、電解液の遊離酸分濃度を100ppm以下と低く抑えているので、充放電サイクル性能、高温保存性能、自己放電性能、電解液の安定

性等の向上が可能である。しかも、電解液そのものの保存性能も向上できる。

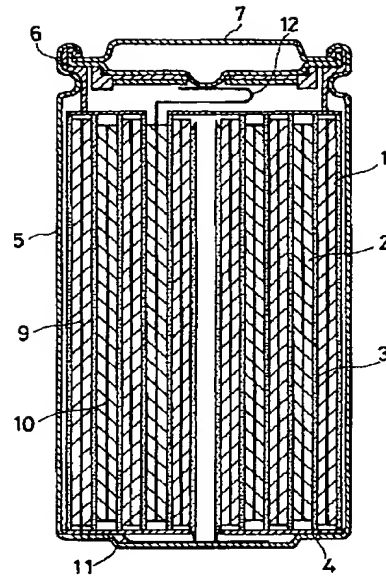
【図面の簡単な説明】

30 【図1】本発明の非水電解液電池の一例を示す概略縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 ……負極
- 2 ……正極
- 3 ……セパレータ
- 4 ……絶縁板
- 5 ……電池缶
- 6 ……絶縁ガasket
- 7 ……電池蓋
- 40 9 ……負極集電体
- 10 ……正極集電体
- 11 ……負極リード
- 12 ……正極リード

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小島 哲雄  
 埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
 品工業株式会社志木工場内  
 (72)発明者 六角 隆広  
 埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
 品工業株式会社志木工場内

(72)発明者 市川 和人  
 埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
 品工業株式会社志木工場内  
 (72)発明者 藤野 高志  
 埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
 品工業株式会社志木工場内  
 (72)発明者 鹿子木 洋一  
 埼玉県富士見市水谷東3-11-1 富山薬  
 品工業株式会社志木工場内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第1区分  
 【発行日】平成11年(1999)12月24日

【公開番号】特開平5-315006  
 【公開日】平成5年(1993)11月26日  
 【年通号数】公開特許公報5-3151  
 【出願番号】特願平4-143764  
 【国際特許分類第6版】

H01M 10/40

【F I】

H01M 10/40 A  
 Z

【手続補正書】

【提出日】平成11年5月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 非水電解液を調製するに際し、非水溶媒に電解質を溶解して電解質溶液を調製した後、該電解質溶液中の遊離酸分を吸着または化学反応により除去することを特徴とする非水電解液電池の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】また、本発明の製造方法は、非水電解液を調製するに際し、非水溶媒に電解質を溶解した後、遊離酸分を吸着または化学反応により除去することを特徴とするものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】遊離酸分除去処理としては、遊離酸分を吸着する粉末を用い、この吸着粉末に遊離酸分を吸着させる方法、遊離酸分に化学反応させて化合物を生成する方法、蒸留によって遊離酸分を除去する方法等があるが、操作が簡単であるとともに電解質に対する影響がほとんどないことから吸着粉末を用いる方法が好適である。すなわち、化合物を生成する方法では、最終的に生成化合物を化学吸着物質等によって除去しなければならないために、工程数が多く、操作が煩雑であり、蒸留を用いる方法では、電解質が高温条件下において不安定であるた

め、電解液の特性が劣化する虞れがある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】吸着粉末を用いる方法において、吸着粉末としては、 $Al_2O_3$ 、 $BaO$ 、 $MgO$ 、活性炭、モレキュラーシーブ、微粉化二酸化珪素、各種金属酸化物の微粉末、熱処理したアセチレンブラック、コークス類等が使用される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】これら吸着粉末を使用して溶液中の遊離酸分を除去するには、たとえば溶液中に吸着粉末を添加して攪拌し、攪拌後、溶液を濾過する、あるいは吸着粉末をカラムに充填し、このカラムに溶液を通過させればよい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】遊離酸分濃度が100ppm以下の電解液を使用する非水電解液電池では、このような遊離酸分によって引き起こされる容量低下が防止されるので、良好な充放電サイクル特性を発揮する。なお、遊離酸分濃度が100ppm以下の電解液は、電解質溶液をたとえば $Al_2O_3$ 粉末等に接触させることによって該粉末に遊離酸分を吸着させ、除去することにより容易に調製される。